

539610

10/539610 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056761 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 263/20**

Rouge, LA 70810 (US). **MACKENROTH, Wolfgang**
[DE/DE]; Im Röhrich 77, 67089 Bad Dürkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014187

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2003 (13.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 027.9 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SOHN, Martin** [DE/DE]; Neudorfstr.8a, 68229 Mannheim (DE). **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **NEVEJANS, Filip** [BE/BE]; Aststraat 32, B-9170 St.Gillis-Waas (BE). **PENZEL, Ulrich** [DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE). **PALLASCH, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Neugasse 23 b, 67169 Kallstadt (DE). **VAN DEN ABEEL, Peter** [BE/BE]; Zegersdreef 108, B-2930 Brasschaat (BE). **DEBERDT, Filip** [BE/BE]; Watertorenstraat 13, B-2812 Muizen (BE). **JACOBS, Jan D.** [NL/US]; 8128 Oakbrook Drive, Baton

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING OUT SOLVENT FROM A REACTION MIXTURE RESULTING FROM AN ISOCYANATE SYNTHESIS AND FOR PURIFYING THIS SOLVENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENnung UND REINIGUNG VON LÖSUNGSMITTEL VON EINEM REAKTIONSGEMISCH AUS EINER ISOCYANATSYNTHESE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting amines with phosgene in the presence of inert organic solvents inside a reactor and by subsequently processing the reaction mixture exiting the reactor. The invention is characterized in that the separating out of the solvent ensues in a two-step or multi-step, preferably two-step distillation process, and the solvent is separated out in a first apparatus under a pressure of 0.1 to 15 bar and in a second or other apparatuses under a pressure of 1 to 900 mbar. The condensation heat of the solvent vapor from the first apparatus is used for partially or completely vaporizing solvent in the second apparatus.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen im Beisein von inerten organischen Lösungsmitteln in einem Reaktor und anschließende Aufarbeitung des den Reaktor verlassenden Reaktionsgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsmittelabtrennung in einem zwei- oder mehrstufigen, vorzugsweise zweistufigen destillativen Verfahren erfolgt und wobei das Lösungsmittel in einem ersten Apparat bei einem Druck von 0,1-15 bar und in einem zweiten oder weiteren Apparaten, bei 1-900 mbar abgetrennt wird, wobei die Kondensationswärme des Lösungsmitteldampfes aus dem ersten Apparat zur partiellen oder vollständigen Verdampfung von Lösungsmittel im zweiten Apparat verwendet wird.

WO 2004/056761 A1

Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von Lösungsmittel von einem Reaktionsgemisch aus einer Isocyanatsynthese

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung des Lösungsmittels bei der Herstellung von aromatischen oder aliphatischen
10 Isocyanaten.

Isocyanate werden, insbesondere als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Polyurethanen, seit langem in großer Menge hergestellt. Bei den aromatischen Isocyanaten haben Methylen-di(phenyl-
15 isocyanat) (MDI) und dessen höhere Homologen, und Toluylendiisocyanat (TDI), bei den aliphatischen Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) die größte technische Bedeutung.

Die kontinuierliche Herstellung von organischen Isocyanaten durch
20 Reaktion von primären organischen Aminen mit Phosgen ist vielfach beschrieben und wird im großtechnischen Maßstab durchgeführt (s. z.B. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, and 7 (Polyurethane), 3. neubearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993)).

25

Die Herstellung von Isocyanaten aus den entsprechenden Aminen durch Phosgenierung erfolgt zumeist in Rührkesseln, in Rührkesselkaskaden, in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionssäulen oder Reaktionskolonnen oder in ungefüllten Kolonnen. Oftmals ist eine
30 Kreislauffahrweise erforderlich, um genügend Verweilzeit für einen vollständigen Umsatz bei begrenztem Reaktionsvolumen (Holdup) zu schaffen. Da die Reaktion von Amin und Phosgen in der Flüssigphase sehr schnell ist, wird für die erste Reaktionsstufe häufig ein Mischreaktor eingesetzt. Zu den bekannten Misch-
35 aggregaten gehören vor allem Düsen, wie beispielsweise Ringschlitzdüse, Ringlochdüsen, Glattstrahlmischdüsen, Fächerstrahl-
düsen, Winkelstrahlkammerdüsen, Dreistromdüsen, Gegenstrommischkammern, Staudüsen oder Venturimischdüsen.

40 Die Isocyanatsynthese erfolgt häufig in der ersten Stufe bei sehr tiefer und in der zweiten bei deutlich höherer Temperatur in einem Verweilzeitapparat (Kalt-Heiß-Phosgenierung) (W. Siefken, Liebigs Analen der Chemie 562 (1949), Seite 96). Zuerst wird bei tiefer Temperatur, insbesondere 0°C oder Raumtemperatur, maximal
45 60°C, eine Suspension der Zwischenprodukte Carbamoylchlorid und Aminhydrochlorid hergestellt, die dann bei höheren Temperaturen, insbesondere 100 bis 200°C, in einem Verweilzeitapparat zum Iso-

cyanat umgesetzt wird. Solche zweistufige Verfahren werden beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 7 (Polyurethane), 3. neubearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993), beschrieben.

5

Zur Erzielung hoher Ausbeuten werden die Synthesen von Isocyanaten aus Aminen und Phosgen in der Regel in organischen Lösungsmitteln durchgeführt, die sich gegenüber den Einsatzstoffen und den Endprodukten inert verhalten, In einer besonderen Ausführungsform der Isocyanatsynthese kann auch das in dem betreffenden Verfahren hergestellte Isocyanat als Lösungsmittel sowohl für das Amin als auch für das Phosgen verwendet werden.

Als inerte organische Lösungsmittel für die Herstellung von Isocyanaten werden vorzugsweise chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol oder aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Benzol, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Biphenyl, Ketone wie 2-Butanon, Methylisobutylketon, Ester wie Diallyl-
isophthalate, Ethylacetat, Butylacetat, Nitrile wie Acetonitril, oder Sulfolan u.a. verwendet.

Nach erfolgter Reaktion wird das in der Regel leichter als das Isocyanat siedende Lösungsmittel vom Isocyanat und einem eventuellen Rückstand abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Im Falle von Toluylendiisocyanat (TDI) erfolgt anschließend eine destillative Abtrennung des Isocyanats vom Rückstand und eine Reindestillation des Isocyanats oder eine Reinigung durch Kristallisation. Es können außerdem weitere Trennoperationen durchgeführt werden, um im Falle von TDI, und MDI das Isomeren- oder im Falle von Polymer-MDI das Oligomeregemisch in einzelne Fraktionen mit unterschiedlicher Isomeren- und Oligomerenzusammensetzung zu zerlegen. TDI liegt meist als Gemisch der beiden Isomere 2,4-TDI und 2,6-TDI vor, in der Regel als 80:20 oder 65:35 Mischung.

Das bei der Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten anfallende Gemisch aus Chlorwasserstoff und Phosgen kann ebenfalls noch mehr oder weniger große Mengen Lösungsmittel enthalten. Dieses Gemisch wird dann in der Regel in den meist gasförmig anfallenden Chlorwasserstoff und ein in der Regel flüssig anfallendes Gemisch aus Phosgen und gegebenenfalls Lösungsmittel aufgetrennt. Das Phosgen bzw. Phosgen-Lösungsmittelgemisch wird dann in die Reaktion zurückgeführt. Es wird in der Regel ein mehr oder weniger großer Phosgenüberschuß eingesetzt, so daß das eingesetzte Phosgen trotz hoher chemischer Ausbeuten der Amin-Phosgen-Reaktion im Falle der

Isocyanatproduktion nicht vollständig mit dem Amin abreagiert. Lösungsmittel in diesem Rückführphosgenstrom stört in der Regel nicht, es führt allerdings zu einer Verdünnung des Phosgenstroms.

- 5 Dagegen muß das Isocyanat vollständig aus dem Lösungsmittel, das in die Reaktion zurückgeführt wird, abgetrennt werden, um Nebenreaktionen des Isocyanats mit dem Amin auszuschließen.

- In US 3410888 wird ein Verfahren zur Isolierung eines aromatischen Diisocyanats aus einer Reaktionsmischung beschrieben, wobei das Isocyanat zwei Phenylkerne besitzt und die Isocyanatgruppen an Kohlenstoffatomen unterschiedlicher Phenylkerne gebunden sind. Dies betrifft 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) sowie Mischungen dieser Isomere oder Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (PMDI). Das beanspruchte Verfahren umfaßt die Schritte erstens der Reaktion eines entsprechenden aromatischen Diamins mit Phosgen und der destillativen Abtrennung eines Teils des so hergestellten aromatischen Isocyanats bei der Lösungsmittelabtrennung, zweitens der Überführung des Destillationsrückstandes (Sumpfproduktes) in eine zweite Destillationseinrichtung, über deren innere Oberfläche der Rückstand als dünner Film verteilt ist und deren Temperatur und Druck ausreichend sind, um eine Verdampfung des Isocyanats zu bewirken, und drittens der Entnahme des Dampfes (Brüden) aus dieser zweiten Destillationseinrichtung, der im wesentlichen reich an Isocyanat ist. Der Dampf wird kondensiert und das Isocyanat gelagert. Als mögliche Destillationseinrichtung werden Kletterfilmverdampfer, Fallfilmverdampfer u.ä. genannt. Das Lösungsmittel in der Isocyanatsynthese hat üblicherweise einen niedrigeren Siedepunkt als das Isocyanat, er ist bevorzugt mindestens 30°C niedriger. Bei einer kleineren Siedepunktsdifferenz kann in der Lösungsmittelabtrennung ein Teil des hergestellten Isocyanats zusammen mit dem Lösungsmittel mitabgetrennt werden. Daran schließt sich die Destillation des als Rückstand erhaltenen Rohisocyanats im Dünnschichtverdampfer an. Die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung hat den Vorteil, dass unerwünschte Mittelsieder, wie gefärbte Verunreinigungen oder Komponenten, deren Siedepunkt zwischen dem des Isocyanats und dem Lösungsmittel liegt, in der Lösungsmittelabtrennung mitabgetrennt werden. Die Mischung aus dem teilweise abgetrennten Isocyanat und dem Lösungsmittel wird dann wieder als Feed der Lösungsmittelabtrennung zugeführt, oder sie wird in einer separaten Verdampfung oder fraktionierten Destillation zur Aufkonzentration des Isocyanats zugeführt. Letzteres wird dann als Feed in die Lösungsmittelabtrennung rezykliert.

Nachteilig an diesem Verfahren ist die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung, die eine zusätzliche Reinigung des Lösungsmittels erforderlich macht.

- 5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Lösungsmittelabtrennung zu entwickeln, welches eine vollständige Abtrennung des Isocyanats aus dem Lösungsmittel erlaubt und darüber hinaus Einsparungen an Energie erbringt.
- 10 Die Lösung der Aufgabe eines energiesparenden Verfahrens zur Lösungsmittelabtrennung aus einem Reaktionsaustrag der Isocyanatsynthese besteht in einem zwei- oder mehrstufigen, vorzugsweise zweistufigen destillativen Verfahren, wobei das Lösungsmittel in einem ersten Apparat, vorzugsweise einer Destillationskolonne,
- 15 bei 0,1 bis 15 bar, bevorzugt 0,5 bis 3 bar, und in einem zweiten oder weiteren Apparaten, vorzugsweise ebenfalls Destillationskolonnen, bei 1 bis 900 mbar, bevorzugt 100 bis 500 mbar, abgetrennt wird, wobei die Kondensationswärme des Lösungsmitteldampfes, im folgenden auch als Brüden bezeichnet, aus dem ersten
- 20 Apparat zur partiellen oder vollständigen Verdampfung von Lösungsmittel im zweiten Apparat verwendet wird.

- Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen
- 25 im Beisein von inerten organischen Lösungsmitteln in einem Reaktor und anschließende Aufarbeitung des den Reaktor verlassenden Reaktionsgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittelabtrennung in einem zwei- oder mehrstufigen, vorzugsweise zweistufigen destillativen Verfahren erfolgt und wobei das
- 30 Lösungsmittel in einem ersten Apparat, vorzugsweise einer Destillationskolonne, bei 0,1 bis 15 bar, bevorzugt 0,5 bis 3 bar, und in einem zweiten oder weiteren Apparaten, vorzugsweise ebenfalls Destillationskolonnen, bei 1 bis 900 mbar, bevorzugt 50 bis 500 mbar, abgetrennt wird, wobei die Kondensationswärme des
- 35 Lösungsmitteldampfes, im folgenden auch als Brüden bezeichnet, aus dem ersten Apparat zur partiellen oder vollständigen Verdampfung von Lösungsmittel im zweiten Apparat verwendet wird.

- Die Sumpftemperatur in der ersten Kolonne beträgt je nach Druck
- 40 zwischen 60°C bei 0,1 bar und 270°C bei 15 bar. Die Sumpftemperatur in der zweiten Kolonne beträgt je nach Druck zwischen 75°C bei 1 mbar und 250°C bei 900 mbar.

- In der ersten Kolonne wird Lösungsmitteldampf destillativ abge-
- 45 trennt. Der flüssige Anteil, der als Sumpfaustrag dieser Kolonne anfällt, wird vor oder im zweiten Apparat auf das niedrigere Druckniveau des zweiten Apparates entspannt und dem zweiten Appa-

rat zugeführt, in welchem das restliche Lösungsmittel abgeführt wird. Die Übertragung der Energie des Brüden aus dem ersten Apparat auf die Flüssigphase des zweiten kann insbesondere unter Verwendung eines Wärmetauschers, beispielsweise eines Kreuzstrom-

5 apparatus, erfolgen, in dem der kondensierende Brüden die Verdampfung der flüssigen Phase aus dem zweiten Apparat der zweiten Kolonne bewirkt. Dabei können die Brüden und Flüssigphase im Gleich- oder im Gegenstrom geführt werden. Der Brüden kann im Mantel- oder im Produktraum des Wärmetauschers kondensiert werden.

10 Es ist hierbei nicht erforderlich, einen speziellen Wärmetauscher zu verwenden. Es kann ein beliebiger Apparat, der Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung stellt, verwendet werden. Die Flüssigkeit der zweiten Kolonne kann aus dem Sumpf, von einem Boden, einem Flüssigkeitssammler oder aus dem Zulauf entnommen

15 werden. Bevorzugt wird die Flüssigkeit von einem Boden oder Sammler unterhalb des Zulaufs der zweiten Kolonne entnommen. Beide Kolonnen sind vorzugsweise mit einem Verstärkungsteil ausgestattet. Die zweite Kolonne kann auch mit einem Abtriebsteil ausgestattet sein.

20

Als Einbauten kommen die bekannten Einbauten von Destillations- und Rektifikationskolonnen zum Einsatz. Es kann beispielsweise eine Boden- oder eine Packungskolonne zum Einsatz kommen. Als Böden können beispielsweise Sieb-, Ventil-, Glocken- oder Dual-

25 flowböden und bei Packungen z.B. Blech-, Gewebe- oder Gitterpackungen aller Art verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind Packungen, da sie einen geringen Druckverlust aufweisen. Füllkörperschüttungen sind zwar weniger geeignet, aber nicht prinzipiell ausgeschlossen. Als Packungstypen können beispielsweise

30 Sulzer BX, Sulzer CY, Sulzer Mellapak, Sulzer Mellapak Plus, Montz A3, Glitsch 4A, Kühni Rombopak, und andere. verwendet werden. Als Sumpfumlaufverdampfer können prinzipiell alle Arten von Verdampfertypen eingesetzt werden, wobei Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer besonders vorteilhaft sind, da sich mit

35 ihnen eine produktschonende Verdampfung realisieren läßt und sie auch bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen heißer und kalter Seite betreibbar sind. Der Wärmeverbund kann auch in Form einer Zwischenverdampfung an der zweiten Kolonne ausgeführt werden. Bei einer Zwischenverdampfung wird die Flüssigkeit entsprechend von

40 einem Boden oder Sammler der Kolonne entnommen und einem Wärmetauscher zugeführt. Aus energetischen Gründen kann es vorteilhaft sein, der erfindungsgemäß verwendeten Kolonne eine ein- oder mehrstufige Verdampfung vorzuschalten. Bei der Vorverdampfung wird der Flüssigkeitszulauf einem Verdampfer zugeführt und da-

45 durch teilweise oder ganz verdampft. Der Dampf- und gegebenenfalls verbliebene Flüssigkeitsstrom wird der Kolonne zugeführt. Sowohl die Vorverdampfung als auch die Zwischenverdampfung können

ein- oder mehrstufig ausgeführt werden. Als Verdampfer können ein Durchlaufverdampfer, vorzugsweise ein Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder Dünnschichtverdampfer verwendet werden. Der Kopfkondensator kann extern gestaltet oder in die Kolonne integriert sein. Es können Rohrbündel- wie auch Plattenapparate zum Einsatz kommen.

Das beschriebene Verfahren kann auch mehrstufig, das heißt unter Verwendung von mehr als zwei Kolonnen, ausgeführt werden bei dieser Ausführungsform wird bei jedem folgenden Apparat auf ein gegenüber dem vorherigen Apparat niedrigeres Druckniveau entspannt und ein- oder mehrmals die Energie des Brüden zur partiellen oder vollständigen Verdampfung des Flüssigphase des nachfolgenden Apparates verwendet. Ein Verfahren mit mehr als 5 Stufen ist aus Gründen der Investitionskosten nicht mehr sinnvoll, aber nicht prinzipiell ausgeschlossen.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Abtrennung der Lösungsmittel werden, wie oben dargelegt, vorzugsweise Destillationskolonnen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, einstufige Apparate, wie zum Beispiel Flashapparate oder Verdampfer, einzusetzen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in der Lösungsmittelabtrennung kein Isocyanat zusammen mit dem Lösungsmittel entnommen, sondern das Ziel der Destillation ist eine saubere Abtrennung des Lösungsmittels unter Minimierung des Isocyanatgehalts. Falls erforderlich, werden in einer weiteren Reinigungsstufe des Lösungsmittels nur noch Leichtsieder abgetrennt.

Dadurch ist es möglich, eine vollständige Abtrennung des Lösungsmittels vom Reaktionsgemisch vorzunehmen, so dass es ohne weitere Aufarbeitung oder eine zusätzliche Reinigung wieder in den Herstellungsprozeß der Isocyanate zurückgeführt werden kann. Durch die Nutzung der Brüden zur Verdampfung des Reaktionsgemisches kann das Verfahren energetisch vorteilhaft betrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders vorteilhaft zur Aufarbeitung des Lösungsmittels bei der Herstellung von TDI, MDI und HDI eingesetzt werden. Als Lösungsmittel bei der Herstellung von TDI, MDI und HDI können Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Mischungen der beiden oder Toluol verwendet werden.

Die Erfindung soll an dem nachstehenden Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel:

6,14 kg/h eines Reaktionsaustrags aus der Synthese von Toluylen-
diisocyanat (TDI) ausgehend von Toluyldiamin (TDA) und Phosgen
5 wurden dem unteren Teil einer Destillationskolonne mit 50 mm
Durchmesser zugeführt. Die Kolonne ist mit 6 Schüssen Gitterpak-
kung (Kühni Rombopak 9M, Länge eines Schusses 630 mm) gepackt.
Die Sumpftemperatur betrug 150°C, der Kopfdruck 1,3 bar abs. und
die Kopftemperatur 136°C. Als Sumpfumlaufverdampfer wurde ein
10 Rohrbündelapparat mit 13 Rohren verwendet. Die Zusammensetzung
des Zulaufs (Reaktionsaustrags aus der Isocyanatsynthese) war
5,1 kg/h (82 Gew.-%) Chlorbenzol, 1,0 kg/h (16 Gew.-%) TDI inklu-
sive schwersiedender TDI-Homologen, 0,01 kg/h (0,16 Gew.-%) CCl₄,
0,01 kg/h (0,16 Gew.-%) CHCl₃, - 0,004 kg/h (0,06 Gew.-%) Chlor-
15 wasserstoff, geringe Mengen Phosgen, und chlorierte Nebenkompo-
nenten sowie kleinere Mengen Leichtsieder. Über Kopf der ersten
Kolonne wurden 2,7 kg/h gasförmig entnommen und einem Wärme-
tauscher (Kreuzstromapparat) zugeführt. In diesem Wärmetauscher
wurde gleichzeitig der Zulauf zu einer zweiten Kolonne durch die-
20 sen Brüdenstrom vorerhitzt und partiell verdampft. Das im Wärme-
tauscher anfallende Kondensat des Brüden aus der ersten Kolonne
wurde zum größten Teil (1,7 kg/h) als Rückföhlrlösungsmittel in
die Isocyanatsynthese zurückgeföhlrt und zu einem kleineren Teil
(1,0 kg/h) als Rücklauf auf den Kopf der ersten Kolonne gegeben.
25 Am Sumpf der ersten Kolonne wurden 4,44 kg/h entnommen und dem
genannten Wärmetauscher, der sich im Zulauf der zweiten Kolonne
befand, zugeföhlrt. Der Zulauf befand sich im Mittelteil, d.h.
zwischen Abtriebs- und Verstärkungsteil der zweiten Kolonne Die
zweite Kolonne hatte ebenfalls einen Durchmesser von 50 mm Durch-
30 messer und besaß die gleiche Packung wie die erste Kolonne. Die
Sumpftemperatur dieser zweiten Kolonne betrug 183°C, der Kopfdruck
120 mbar abs. und die Kopftemperatur 68°C. Als Sumpfumlaufverdamp-
fer diente ein Rohrbündelapparat mit 13 Rohren. Am Sumpf wurden
1,0 kg/h (97,6 Gew.-%) TDI inklusive schwersiedender TDI-Homolo-
35 gen, und 0,01 kg/h (1 Gew.-%) chlorierte Nebenkomponenten abge-
zogen. Dieser Strom wurde anschließend einer TDI-Reindestillation
zugeföhlrt. Am Kopf der zweiten Kolonne fielen 3,4 kg/h
(99,3 Gew.-%) Chlorbenzol, 0,01 kg/h (0,3 Gew.-%) CCl₄, 0,01 kg/h
(0,3 Gew.-%) CHCl₃, 0,004 kg/h (0,1 Gew.-%) HCl, und geringe
40 Mengen Phosgen und geringe Mengen anderer Leichtsieder an. Dieser
Strom wurde kondensiert und ebenfalls als Rückföhlrlösungsmittel
in den Reaktionsteil der TDI-Synthese zurückgeföhlrt. Ein Teil
dieses Stromes wurde als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne
zurückgeföhlrt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung
5 von Aminen mit Phosgen im Beisein von inerten organischen
Lösungsmitteln in einem Reaktor und anschließende Aufarbei-
tung des den Reaktor verlassenden Reaktionsgemisches, dadurch
gekennzeichnet, dass die Lösungsmittelabtrennung in einem
10 zwei- oder mehrstufigen, vorzugsweise zweistufigen
destillativen Verfahren erfolgt und wobei das Lösungsmittel
in einem ersten Apparat bei einem Druck von 0,1 bis 15 bar
und in einem zweiten oder weiteren Apparaten, bei 1 bis
900 mbar abgetrennt wird, wobei die Kondensationswärme des
15 Lösungsmitteldampfes aus dem ersten Apparat zur partiellen
oder vollständigen Verdampfung von Lösungsmittel im zweiten
Apparat verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
20 Apparate zur Lösungsmittelabtrennung Destillationskolonnen
verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck im ersten Apparat 0,5 bis 3 bar beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Druck im zweiten Apparat 50 bis 500 mbar
beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
30 zeichnet, dass als Apparat zur Wärmeübertragung vom Brüden
des vorhergehenden Apparates auf die Flüssigphase des nach-
folgenden Apparates ein Wärmetauscher verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
35 zeichnet, dass nachfolgend eine Reindestillation des Lösungs-
mittels bei Drücken zwischen 0,5 bar und 3 bar durchgeführt
wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
40 zeichnet, dass der Wärmeverbund durch einen Durchlaufverdamp-
fer, vorzugsweise einen Fallfilmverdampfer, Langrohrverdamp-
fer oder Dünnschichtverdampfer realisiert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Mischungen der beiden oder Toluol verwendet wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) sowie Mischungen dieser Isomere oder Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (PMDI) oder Mischungen von MDI und PMDI oder Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) ist.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C263/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12 November 1968 (1968-11-12) cited in the application the whole document	1,2
A	FR 1 399 472 A (FMC CORP) 14 May 1965 (1965-05-14) page 3, column 2 -page 4, column 2; claims 1-3	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2004

Date of mailing of the international search report

21/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14187

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3410888	A	12-11-1968	NONE	
FR 1399472	A	14-05-1965	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14187

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C263/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12. November 1968 (1968-11-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2
A	FR 1 399 472 A (FMC CORP) 14. Mai 1965 (1965-05-14) Seite 3, Spalte 2 -Seite 4, Spalte 2; Ansprüche 1-3 -----	1,2

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3410888	A	12-11-1968	KEINE	
FR 1399472	A	14-05-1965	KEINE	